

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-248018

(43)Date of publication of application : 12.09.2000

(51)Int.Cl.

C08F 8/20  
C08F 12/16

(21)Application number : 11-052358

(71)Applicant : TEIJIN CHEM LTD

(22)Date of filing : 01.03.1999

(72)Inventor : YANAGIDA TAKATSUNE  
TAKEYA YUTAKA

## (54) PRODUCTION OF BROMINATED POLYSTYRENE

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for producing a brominated polystyrene which has a good color tone and has a high bromine content, in good productivity without generating a gel.

**SOLUTION:** This method for producing a brominated polystyrene comprises subjecting a 11-30 wt.% solution of polystyrene having a number-average mol.wt. of 10,000-30,000 and a mol.wt. distribution of 1.0-3.0 in a halogenated organic solvent to a bromination reaction using bromine or chlorine bromide in an amount of 2.0-4.5 moles per mole of the styrene skeleton unit of the polystyrene in the presence of a Lewis catalyst.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of bromination polystyrene that number average molecular weight is characterized by for 10,000-30,000, and a molecular weight distribution mixing a 2.0-4.5-mol bromine or bromination chlorine with the solution which dissolved the polystyrene of 1.0-3.0 in the halogen system organic solvent by 11 - 30% of the weight of concentration under existence of a Lewis acid catalyst to one mol of styrene frame units of this polystyrene, and performing a bromination reaction.

[Claim 2] The manufacture approach of the bromination polystyrene according to claim 1 which is the catalyst which the Lewis acid catalyst consisted of metal aluminum 0 - the 100 weight sections to a kind of compound chosen from the group which consists of an aluminum chloride, aluminium bromide, and 3 ferric chloride, and the this compound 100 weight section at least, and passed the screen of 32 micrometers of apertures.

[Claim 3] The manufacture approach of bromination polystyrene according to claim 1 that a halogen system organic solvent is dichloromethane, chloroform, bromoform, bromochloromethane, 1,1-dichloroethane, 1,2-dichloroethane, 1,1,1-trichloroethane, or bromoethane.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach of bromination polystyrene. In more detail, it excels in productivity and bromine content is related with the manufacture approach of the good high bromination polystyrene of a hue.

[0002]

[Description of the Prior Art] As for bromination polystyrene, two kinds of manufacture approaches are indicated fundamentally. The approach of one of them brominating a styrene monomer and carrying out the polymerization of this and other one are the approaches of brominating polystyrene. For example, as a former example, on the German JP,1544694,B specifications, a styrene monomer is brominated and the approach of carrying out the polymerization of the monomer obtained succeedingly is indicated. However, the process which manufactures the bromination styrene monomer which is a raw material is required of this approach, a price becomes high, and the polymerization reaction itself needs strict management on a process, there is a fault, like further, it is difficult to make a bromine content increase and it becomes in transit [ the fire-resistant engine performance as a flame retarder ], and it is hard to call it a desirable approach.

[0003] The approach which is partly indicated as a latter example, for example, brominates a styrene monomer after a polymerization by JP,53-60986,A on the other hand is shown. However, in case the bromination polystyrene from which the range of the approach of starting is specifically 800-8000, and the mean molecular weight of a styrene polymerization product is obtained contains a residual monomer or oligomer, and neither a hue nor thermal stability is enough, scours this bromination polystyrene to resin and fabricates, the problem of occurring may generate metal mold contamination.

[0004] Moreover, after dissolving polystyrene in a solvent, in the approach of brominating under catalyst existence, by JP,56-129202,A, bromination of the polystyrene of a low degree of polymerization is indicated, it is shown concretely that a degree of polymerization uses the thing of 6-200 suitably, an osmolarity determination is described by the specification as the measuring method by it, and it is thought by it that substantial number average molecular weight is 400-8000. That is, it can be understood as the polystyrene of the molecular weight which contained styrene oligomer like the above-mentioned official report.

[0005] Furthermore, after dissolving polystyrene in a solvent, in the approach of brominating under catalyst existence, by JP,54-100492,A, the average molecular weight of the polystyrene used suitably is described to be the range of 50,000-500,000, and, specifically, brominating the polystyrene of molecular weight 150,000 with the dichloromethane solution of concentration 25% of the weight is shown by it. However, there are few additions of a bromine in this case, and the bromine content of the obtained bromination polystyrene is as low as 61.5%.

[0006] moreover, after dissolving polystyrene in a solvent on U.S. Pat. No. 5723549 number specifications, in the approach of brominating under catalyst existence, about the molecular weight of polystyrene, weight average molecular weight is described to be the range of 500-1,500,000, and there is no substantial limitation -- it is alike and equal. The polystyrene of weight average molecular weight 300,000 is brominated with the 1,2-dichloroethane solution of concentration 10% of the weight, and, specifically, having obtained the bromination polystyrene which has 66% or more of high bromine content is shown.

[0007] On the other hand, conventional usual polystyrene is used, when it faces obtaining the high bromination polystyrene of bromine content and brominates with a high concentration solution, the system of reaction needs to serve as gel, the bromination reaction in a high concentration solution needs to become difficult substantially, a low concentration solution needs to perform a bromination reaction, and there is a problem that productivity falls.

Moreover, if solution viscosity rises very much even if it is in a dissolution condition, being spread [ of a bromine ] becomes inadequate, for this reason the permutation to a principal chain or formation of an unsaturated bond occurs in addition to the bromination to a ring, and in case hot forming of this bromination polystyrene is blended and carried out to resin, coloring and generating of inorganic bromine system gas will take place.

[0008] Therefore, a hue is good and a method of manufacturing the high bromination polystyrene of bromine content with sufficient productivity is desired.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The hue of this invention is good and it aims at offering the approach of manufacturing with sufficient productivity, without gelling the high bromination polystyrene of bromine content. Even if the solution concentration of raw material polystyrene was high concentration, gelation did not take place, but this invention person reached [ that the good bromination polystyrene of a hue with high bromine content is obtained with sufficient productivity, and ] a header and this invention, when a bromination reaction was performed using the polystyrene which has specific number average molecular weight and a specific molecular weight distribution, as a result of attaining the above-mentioned purpose and repeating examination wholeheartedly.

[0010]

[Means for Solving the Problem] That is, according to this invention, a 2.0-4.5-mol bromine or bromination chlorine be mix with the solution with which 10,000-30,000, and a molecular weight distribution dissolved [ number average molecular weight ] the polystyrene of 1.0-3.0 in the halogen system organic solvent by 11 - 30% of the weight of concentration under existence of a Lewis acid catalyst to one mol of styrene frame units of this polystyrene, and the manufacture approach of the bromination polystyrene characterize by perform a bromination reaction be offer.

[0011] the polystyrene used as a raw material by the manufacture approach of this invention -- number average molecular weight -- 10,000-30,000 -- desirable -- 11,000-25,000 -- it is -- and the molecular weight distribution -- 1.0-3.0 -- it is polystyrene of 1.0-2.8 preferably. This polystyrene is compoundable by various kinds of approaches, such as a radical polymerization, anionic polymerization, and cationic polymerization. Here, number average molecular weight and molecular weight distribution (weight average molecular weight/number average molecular weight) are measured with steric exclusion chromatography, and are searched for.

[0012] With [ the number average molecular weight of raw material polystyrene ] 10,000 [ less than ], probably because the structure of bromination polystyrene is unstable, the hue of the obtained bromination polystyrene gets worse, and the amount of generation of gas at the time of heating becomes large and is not desirable. If number average molecular weight exceeds 30,000, the rise of the solution viscosity of reaction mixture becomes extremely, operability will fall, gelation will take place further, and it will be inferior to productivity, and is not desirable, and it becomes difficult and is not desirable for advance of the reaction in the uniform condition of polystyrene and a bromine to be barred, and to obtain the high bromination polystyrene of the target bromine content. or [ moreover, / that gelation takes place to bromination reaction time since many low molecular weight constituents or amount components of macromolecules are contained when molecular weight distribution exceed 3.0 ] -- or the hue of the obtained bromination polystyrene gets worse and is not desirable.

[0013] Although the technique of the usual aromatic series nucleus bromination is used about a bromination reaction, as a solvent to be used, the halogen system organic solvent which is inactive is used to a bromine and a catalyst. As this halogen system organic solvent, dichloromethane, chloroform, bromoform, bromochloromethane, 1,1-dichloroethane, 1,2-dichloroethane, 1,1,1-trichloroethane, bromoethane, etc. are mentioned, and dichloromethane and 1,2-dichloroethane are desirable. these solvents are independent -- or two or more sorts can use it, mixing. Although the solvent usually used for a reaction is an anhydrous solvent in order not to carry out deactivation of the catalyst, you may be the solvent which carried out dehydration processing of the recovery solvent, and was substantially changed into the anhydrous condition.

[0014] It is the solubility to the above-mentioned solvent that the number average molecular weight and molecular weight distribution of polystyrene affect it, and with the polystyrene with which are not satisfied of the number average molecular weight and molecular weight distribution of polystyrene which are used by this invention, the upper limit of the solution concentration of bromination reaction time is about 10 % of the weight, and with the concentration beyond it, a reaction solution cannot serve as gel at bromination reaction time, and it cannot perform a uniform reaction substantially. By the manufacture approach of this invention, even if the solution concentration of the polystyrene of bromination reaction time is 13 - 25 % of the weight more preferably 12 to 28% of the weight 11 to 30% of the weight and performs the bromination reaction of the above-mentioned polystyrene by the solution concentration of this range, the viscosity of a reaction solution is suitable, gelation does not take place, but a reaction occurs in homogeneity and operability and productivity become good. It becomes [ the viscosity of a reaction solution becomes extremely high,

or / gelation takes place and / a reaction ] uneven and is not desirable, if the productivity of bromination polystyrene falls at less than 11 % of the weight and the solution concentration of polystyrene exceeds 30 % of the weight preferably.

[0015] A bromine or a bromine chloride is used as a brominating agent used in the manufacture approach of this invention. These may be used as a solution which dissolved in the above-mentioned halogen system organic solvent. These brominating agents are used for the substitution reaction to the ring of polystyrene, and the 2.3-4.4 mols of the 2.4-4.2 mols of the amount used are 2.5-4.0 mols especially preferably more preferably preferably [ 2.0-4.5 mols ] to one mol of styrene frame units of the polystyrene of a raw material. By using the brominating agent of this range, bromination polystyrene of 65 - 68 % of the weight of bromine content considered as a request can be obtained. If this brominating agent is used superfluously, the product from which gelation becomes easy to take place, and was obtained by bromination reaction time colors remarkably and is not desirable, either.

[0016] Especially as an approach of mixing a polystyrene solution, a bromine, or a bromine chloride, it is not limited, but a reaction is stabilized by the approach of trickling a bromine or a bromine chloride gradually into a polystyrene solution, it advances, and it is adopted preferably.

[0017] The catalyst used in the manufacture approach of this invention is the usual Lewis acid catalyst, and the catalyst which consists of metal aluminum 0 - the 100 weight sections is preferably used to a kind of compound chosen from the group which consists of an aluminum chloride, aluminium bromide, and 3 ferric chloride, and the this compound 100 weight section at least. An aluminum chloride is desirable especially. Here, the metal aluminum used by request reacts with the bromine of the system of reaction, substantially, it may have denaturalized to the aluminium bromide, the chlorination aluminium bromide, or chlorination iron bromide aluminum complex, and there is an inclination which catalytic activity increases by addition of metal aluminum. When you do not need the increment in catalytic activity, you may advance a reaction, without adding metal aluminum. Therefore, metal aluminum can be added afterwards and the condition of a bromination reaction can also be controlled by the situation of the system of reaction. As for this Lewis acid catalyst, it is desirable that the diameter is powder 32 micrometers or less, and it is acquired by sifting out with the screen of 440 meshes (32 micrometers of apertures) under a desiccation ambient atmosphere simple. It becomes [ the hue of the bromination polystyrene which the deactivation reaction at the time of catalyst deactivation after a bromination reaction was smoothly performed as the diameter of this catalyst is 32 micrometers or less, and was obtained ] good and is desirable.

[0018] A bromination polystyrene solid-state can be obtained from the bromination polystyrene solution obtained by the manufacture approach of this invention by adding the solution concerning a well-known approach, for example, warm water, or a boiling water, and since recovery of a solvent can carry out to coincidence, this approach is adopted preferably.

[0019] The bromination polystyrene obtained by the manufacture approach of this invention has a good hue, it is excellent in thermal stability, it is suitably used as a flame retarder of polyester resin, such as polyamide resin for which the processing especially in an elevated temperature is needed, polyethylene terephthalate, and polybutylene terephthalate, and can give the good flame-retardant-resin constituent of a hue.

[0020]

[Example] Although an example is raised to below and this invention is explained in full detail, this invention is not limited to these examples. In addition, measurement of the various properties in an example was performed by the following approaches.

[0021] (1) Using HPLC measuring device LC-10A (Shimadzu make) equipped with GPC column KF[ by number average molecular weight and molecular-weight-distribution measurement Showa Denko / K.K. / K.K. ]-805L, with steric exclusion chromatography, number average molecular weight  $M_n$  and weight average molecular weight  $M_w$  were measured, and molecular weight distribution were computed from the formula of  $M_w/M_n$ . Measurement was proofread using standard polystyrene, using THF as an eluate.

[0022] (2) Heat a bromine content sample with a fuming nitric acid in a well-closed container, it was made to decompose, and quantitative analysis of the generated hydrobromic acid was carried out using the approach (Carius method) of titrating with a silver nitrate.

[0023] (3) Hue (APHA)

The obtained bromination polystyrene was dissolved in the 50ml methylene chloride after 0.10g weighing capacity, and the hue of this solution was measured as compared with the HAZEN standard color solution. It is shown that a hue is so good that a value is small.

[0024] In the glass flask of 5L equipped with [example 1] stirring equipment, reflux equipment, the thermometer, and the tap funnel, dichloromethane 1.68L, 20,000 and a molecular weight distribution Polystyrene (PSt1) 360g of 2.5,

[ number average molecular weight ] After adding 9.7g of aluminum chlorides which passed the screen of 32 micrometers of apertures (polystyrene solution concentration is 14.0 % of the weight), 1.46kg (it is 2.64 mols to one mol of styrene frame units) of bromines was dropped over 1 hour so that it might maintain at the internal temperature of 5-15 degrees C. Gelation did not take place to bromination reaction time. After ripening the reaction for after [ dropping termination ] 40 minutes and rinsing a resultant, the dichloromethane layer was dropped at warm water and the solid-state of bromination polystyrene was obtained. It analyzed about this obtained bromination polystyrene, and that evaluation result was shown in Table 1. The solution concentration of bromination reaction time was 14.0 % of the weight, and it excelled in productivity, and the bromine content of the obtained bromination polystyrene was 67.5 % of the weight, and 10 and the hue of APHA were also good.

[0025] 1.81L use of [example 2] dichloromethane was done, and bromination polystyrene was obtained by the same approach as an example 1 except having used 11.8g of 3 ferric chloride which passed the screen of 32 micrometers of apertures instead of the aluminum chloride as a catalyst. The evaluation result of the obtained bromination polystyrene was shown in Table 1.

[0026] Bromination polystyrene was obtained by the same approach as an example 1 except having used mixture (9.8g of aluminium bromide which passed the screen of 32 micrometers of apertures instead of the aluminum chloride as a [example 3] catalyst, and metal aluminum 0.98g which passed the screen of 32 micrometers of apertures). The evaluation result of the obtained bromination polystyrene was shown in Table 1.

[0027] Bromination polystyrene was obtained by the same approach as an example 1 except having used 1.06kg (BrCl) (it being 2.64 mols to one mol of styrene frame units) of bromination chlorine instead of the bromine as a [example 4] brominating agent. The evaluation result of the obtained bromination polystyrene was shown in Table 1.

[0028] Bromination polystyrene was obtained by the same approach as an example 1 except having used 1,2-dichloroethane 1.77L instead of dichloromethane as a [example 5] solvent. The evaluation result of the obtained bromination polystyrene was shown in Table 1.

[0029] As [example 6] raw material polystyrene, number average molecular weight used 11,000, the molecular weight distribution used 555g (PSt2) of polystyrene of 2.4 instead of PSt1, (polystyrene solution concentration is 20.0 % of the weight), and 2.25kg (it is 2.64 mols to one mol of styrene frame units) of bromination polystyrene was obtained for the aluminum chloride which passed the screen of 32 micrometers of apertures by the same approach as an example 1 using 15.0g and a bromine. The evaluation result of the obtained bromination polystyrene was shown in Table 1.

[0030] Bromination polystyrene was obtained by the same approach as an example 1 except having used the aluminum chloride with a mean particle diameter of 40 micrometers (it having asked for mean particle diameter from the particle size distribution by sieving) which has not sifted out as a [example 7] catalyst. Although APHA of the bromination polystyrene obtained by this example fell slightly compared with the bromination polystyrene obtained in the example 1 and the hue was a little inferior, the bromination polystyrene which has high bromine content was obtained. These evaluation results were shown in Table 1.

[0031] In the glass flask of 5L equipped with [example 1 of comparison] stirring equipment, reflux equipment, the thermometer, and the tap funnel, dichloromethane 1.68L, 22,000 and a molecular weight distribution Polystyrene (PSt3) 360g of 3.2, [ number average molecular weight ] After adding 9.7g of aluminum chlorides which passed the screen of 32 micrometers of apertures (polystyrene solution concentration is 14.0 % of the weight), When 1.46kg (it is 2.64 mols to one mol of styrene frame units) of bromines was dropped over 1 hour so that it might maintain at the internal temperature of 5-15 degrees C, gelation took place.

[0032] 1.81L use of the [example 2 of comparison] dichloromethane was done, and except having used 11.8g of 3 ferric chloride which passed the screen of 32 micrometers of apertures instead of the aluminum chloride as a catalyst, when the bromination reaction was performed like the example 1 of a comparison, gelation took place.

[0033] Except having used mixture (9.8g of aluminium bromide which passed the screen of 32 micrometers of apertures instead of the aluminum chloride as a [example 3 of comparison] catalyst, and metal aluminum 0.98g which passed the screen of 32 micrometers of apertures), when the bromination reaction was performed like the example 1 of a comparison, gelation took place.

[0034] Except having used 1.06kg of bromination chlorine instead of the bromine as a [example 4 of comparison] brominating agent, when the bromination reaction was performed like the example 1 of a comparison, gelation took place.

[0035] Except having used 1,2-dichloroethane 1.77L instead of dichloromethane as a [example 5 of comparison] solvent, when the bromination reaction was performed like the example 1 of a comparison, gelation took place.

[0036] As [example 6 of comparison] raw material polystyrene, instead of PSt1, number average molecular weight used 11,000, the molecular weight distribution used 998g (PSt2) of polystyrene of 2.4, and using 26.9g of aluminum

chlorides and 4.04kg (it is 2.64 mols to one mol of styrene frame units) of bromines which passed the screen of 32 micrometers of apertures, when the dichloromethane solution of 31.0 % of the weight of polystyrene solution concentration performed the bromination reaction like the example 1, gelation took place.

[0037] As [example 7 of comparison] raw material polystyrene, instead of PSt1, number average molecular weight uses 6,000 and a molecular weight distribution uses 555g (PSt4) of polystyrene of 2.2 (polystyrene solution concentration is 20.0 % of the weight). When 2.25kg (it is 2.64 mols to one mol of styrene frame units) of bromination reactions was performed for the aluminum chloride which passed the screen of 32 micrometers of apertures by the same approach as an example 1 using 14.9g and a bromine, gelation did not take place but obtained bromination polystyrene. Although the obtained bromination polystyrene had high bromine content, APHA was set to 30 and the hue got worse. These evaluation results were shown in Table 2.

[0038] As [example 8 of comparison] raw material polystyrene, instead of PSt1, number average molecular weight used 140,000, the molecular weight distribution used 303g (PSt5) of polystyrene of 3.5 (polystyrene solution concentration is 12.0 % of the weight), and when 1.23kg (it is 2.64 mols to one mol of styrene frame units) of bromination reactions was performed like the example 1 using 8.2g and a bromine, gelation took place the aluminum chloride which passed the screen of 32 micrometers of apertures.

[0039]

[Table 1]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
原料ポリスチレン	No.	PSt1	PSt1	PSt1	PSt1	PSt1	PSt2	PSt1
	数平均分子量	20,000	20,000	20,000	20,000	20,000	11,000	20,000
	分子量分布	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.4	2.5
臭素化反応条件	触媒	AlCl <sub>3</sub>	FeCl <sub>3</sub>	AlBr <sub>3</sub> +Al (10:1重量比)	AlCl <sub>3</sub>	AlCl <sub>3</sub>	AlCl <sub>3</sub>	AlCl <sub>3</sub>
	触媒ふるい分け	あり	あり	あり	あり	あり	あり	なし
	臭素化剤	Br <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	BrCl	Br <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>
	溶媒	ジクロロメタン	ジクロロメタン	ジクロロメタン	ジクロロメタン	1, 2-ジクロロエタン	ジクロロメタン	ジクロロメタン
	臭素化反応時の溶液濃度 (重量%)	14.0	13.0	14.0	14.0	14.0	20.0	14.0
	臭素化反応時の溶液のゲル化	ゲル化なし	ゲル化なし	ゲル化なし	ゲル化なし	ゲル化なし	ゲル化なし	ゲル化なし
得られた臭素化ポリスチレン	臭素含有率 (重量%)	67.5	67.4	67.5	67.5	67.5	67.5	67.4
	APHA	10	15	15	15	15	15	20

[0040]

[Table 2]

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
原料ポリスチレン	No.	PSt3	PSt3	PSt3	PSt3	PSt3	PSt2	PSt4	PSt5
	数平均分子量	22,000	22,000	22,000	22,000	22,000	11,000	6,000	140,000
	分子量分布	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	2.4	2.2	3.5
臭素化反応条件	触媒	AlCl <sub>3</sub>	FeCl <sub>3</sub>	AlBr <sub>3</sub> +Al (10:1重量比)	AlCl <sub>3</sub>	AlCl <sub>3</sub>	AlCl <sub>3</sub>	AlCl <sub>3</sub>	AlCl <sub>3</sub>
	触媒ふるい分け	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり
	臭素化剤	Br <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	BrCl	Br <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>
	溶媒	ジクロロメタン	ジクロロメタン	ジクロロメタン	ジクロロメタン	1, 2-ジクロロエタン	ジクロロメタン	ジクロロメタン	ジクロロメタン
	臭素化反応時の溶液濃度 (%)	14.0	13.0	14.0	14.0	14.0	31.0	20.0	12.0
	臭素化反応時の溶液のゲル化	ゲル化	ゲル化	ゲル化	ゲル化	ゲル化	ゲル化	ゲル化なし	ゲル化
得られた臭素化ポリスチレン	臭素含有率 (重量%)	-	-	-	-	-	-	67.4	-
	APHA	-	-	-	-	-	-	30	-

[0041]



[Effect of the Invention] The hue of this invention is good, it is the approach of manufacturing the high bromination polystyrene of bromine content with sufficient productivity, the obtained bromination polystyrene is suitably used as a highly efficient flame retarder for resin, and the industrial effectiveness which does so is exceptional.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-248018

(P2000-248018A)

(43) 公開日 平成12年9月12日 (2000.9.12)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	7-71-1* (参考)
C 0 8 F 8/20		C 0 8 F 8/20	4 J 1 0 0
12/16		12/16	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-52358

(22) 出願日 平成11年3月1日 (1999.3.1)

(71) 出願人 000215888

帝人化成株式会社

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号

(72) 発明者 柳田 高恒

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 帝

人化成株式会社内

(72) 発明者 竹谷 豊

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 帝

人化成株式会社内

(74) 代理人 100077263

弁理士 前田 純博

Fターム(参考) 4J100 ABG9P CA01 HA23 HB05

HB24 HD16 HE14

(54) 【発明の名称】 臭素化ポリスチレンの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 色相が良好で臭素含有率の高い臭素化ポリスチレンを、ゲル化せずに生産性良く製造する方法を提供する。

【解決手段】 数平均分子量が10,000~30,000、且つ分子量分布が1.0~3.0のポリスチレンをハロゲン系有機溶媒に11~30重量%の濃度で溶解した溶液と、該ポリスチレンのスチレン骨格単位1モルに対して2.0~4.5モルの臭素または臭素化塩素とをルイス酸触媒の存在下混合し、臭素化反応を行うことを特徴とする臭素化ポリスチレンの製造方法。

(2)

特開2000-248018

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 数平均分子量が10,000～30,000、且つ分子量分布が1.0～3.0のポリスチレンをハロゲン系有機溶媒に11～30重量%の濃度で溶解した溶液と、該ポリスチレンのスチレン骨格単位1モルに対して2.0～4.5モルの臭素または臭素化塩素とをルイス酸触媒の存在下混合し、臭素化反応を行うことを特徴とする臭素化ポリスチレンの製造方法。

【請求項2】 ルイス酸触媒が、塩化アルミニウム、臭化アルミニウムおよび三塩化鉄からなる群より選ばれた少なくとも一種の化合物およびかかる化合物100重量部に対して、金属アルミニウム0～100重量部からなり、且つ孔径32μmのふるいを通じた触媒である請求項1記載の臭素化ポリスチレンの製造方法。

【請求項3】 ハロゲン系有機溶媒が、ジクロロメタン、クロロホルム、ブromoホルム、ブromoクロロメタン、1,1-ジクロロエタン、1,2-ジクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタンまたはブromoエタンである請求項1記載の臭素化ポリスチレンの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、臭素化ポリスチレンの製造方法に関する。さらに詳しくは、生産性に優れ、臭素含有率が高く色相の良好な臭素化ポリスチレンの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】臭素化ポリスチレンは、基本的に2種類の製造方法が開示されている。その一つは、スチレンモノマーを臭素化し、これを重合する方法、他の一つは、ポリスチレンを臭素化する方法である。例えば、前者の例として、ドイツ特許1544694号明細書では、スチレン単量体を臭素化し、引き続いて得られたモノマーを重合する方法が開示されている。しかしながら、この方法では、原料である臭素化スチレン単量体を製造する工程が必要であり、価格が高くなり、また、重合反応そのものが工程上厳密な管理が必要であり、さらに、臭素含有量を増加させることが困難で、難燃剤としての難燃性能が未達となる等の欠点があり、好ましい方法とは言えない。

【0003】一方、後者の例としては幾つか開示されており、例えば特開昭53-60986号公報では、スチレン単量体を重合後、臭素化する方法が示されている。しかしながら、かかる方法は具体的にはスチレン重合生成物の平均分子量が800～8000の範囲であり、得られる臭素化ポリスチレンは、残存モノマーあるいはオリゴマーを含有し、色相や熱安定性が十分でなく、かかる臭素化ポリスチレンを樹脂に練り込み成形する際、金属汚染を生起する等の問題が発生することがある。

29202号公報では、低重合度のポリスチレンの臭素化が開示され、好適には重合度が6～200のものを使用することが具体的に示されており、明細書にその測定方法として浸透圧測定法が記述され、実質的な数平均分子量は400～8000であると考えられる。すなわち、上記公報と同様にスチレンオリゴマーを含んだ分子量のポリスチレンと理解できる。

【0005】さらに、特開昭54-100492号公報では、ポリスチレンを溶媒に溶解した後、触媒存在下に臭素化する方法において、好適に使用されるポリスチレンの平均分子量は5万～50万の範囲と記述され、具体的には、例えば分子量150,000のポリスチレンを25重量%濃度のジクロロメタン溶液で臭素化することが示されている。しかしながら、この場合臭素の添加量が少なく、得られた臭素化ポリスチレンの臭素含有率は61.5%と低いものである。

【0006】また、米国特許5723549号明細書では、ポリスチレンを溶媒に溶解した後、触媒存在下に臭素化する方法において、ポリスチレンの分子量については、重量平均分子量が500～150万の範囲と記述され、実質的な限定は無いに等しい。具体的には、重量平均分子量300,000のポリスチレンを10重量%濃度の1,2-ジクロロエタン溶液で臭素化を行い、66%以上の高い臭素含有率を有する臭素化ポリスチレンを得ていることが示されている。

【0007】一方、従来の通常のポリスチレンを使用し、臭素含有率の高い臭素化ポリスチレンを得るに際して、高濃度溶液で臭素化を行うと、反応系がゲル状となり、実質的に高濃度溶液での臭素化反応が困難となり、低濃度溶液で臭素化反応を行う必要があり、生産性が低下するという問題がある。また、溶解状態であっても溶液粘度が非常に上昇すると、臭素の拡散が不十分となり、このために、芳香環への臭素置換以外に、主鎖への置換あるいは不飽和結合の形成などが生じ、かかる臭素化ポリスチレンを樹脂に配合し加熱成形する際に、着色や無機臭素系ガスの発生が起ることとなる。

【0008】したがって、色相が良好で臭素含有率の高い臭素化ポリスチレンを生産性良く製造する方法が望まれている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、色相が良好で臭素含有率の高い臭素化ポリスチレンを、ゲル化せずに生産性良く製造する方法を提供することを目的とする。本発明者は、上記目的を達成せんとして鋭意検討を重ねた結果、特定の数平均分子量および分子量分布を有するポリスチレンを使用して臭素化反応を行った場合、原料ポリスチレンの溶液濃度が高濃度であってもゲル化が起らず、臭素含有率の高い色相の良好な臭素化ポリ

(3)

特開2000-248018

3

【0010】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明によれば、数平均分子量が10,000~30,000、且つ分子量分布が1.0~3.0のポリスチレンをハロゲン系有機溶媒に11~30重量%の濃度で溶解した溶液と、該ポリスチレンのスチレン骨格単位1モルに対して2.0~4.5モルの臭素または臭素化臭素とをルイス酸触媒の存在下混合し、臭素化反応を行うことを特徴とする臭素化ポリスチレンの製造方法が提供される。

【0011】本発明の製造方法で原料として使用されるポリスチレンは、数平均分子量が10,000~30,000、好ましくは11,000~25,000であり、且つその分子量分布が1.0~3.0、好ましくは1.0~2.8のポリスチレンである。かかるポリスチレンは、ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合等各種の方法で合成することができる。ここで、数平均分子量および分子量分布（重量平均分子量/数平均分子量）は、サイズ排除クロマトグラフィーにより測定して求めたものである。

【0012】原料ポリスチレンの数平均分子量が10,000未満であれば、臭素化ポリスチレンの構造が不安定なためか、得られた臭素化ポリスチレンの色相が悪化し、また加熱時のガス発生量が大きくなり好ましくない。数平均分子量が30,000を超えると、反応液の溶液粘度の上昇が極端になり、操作性が低下し、さらにゲル化が起こり、生産性に劣ることとなり好ましくなく、また、ポリスチレンと臭素との均一な状態での反応の進行が妨げられ、目的の臭素含有率の高い臭素化ポリスチレンを得ることが困難となり好ましくない。また、分子量分布が3.0を超えると、低分子成分または高分子成分が多く含まれるため、臭素化反応時にゲル化が起こるかあるいは得られた臭素化ポリスチレンの色相が悪化し好ましくない。

【0013】臭素化反応については、通常の芳香族核臭素化の手法が用いられるが、使用する溶媒としては、臭素および触媒に対して不活性であるハロゲン系有機溶媒が用いられる。かかるハロゲン系有機溶媒としては、ジクロロメタン、クロロホルム、ブromoホルム、ブromoクロロメタン、1,1-ジクロロエタン、1,2-ジクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタンおよびブromoエタン等が挙げられ、ジクロロメタンおよび1,2-ジクロロエタンが好ましい。これらの溶媒は単独もしくは2種以上混合して使用できる。触媒を失活させないために、通常反応に用いられる溶媒は無水溶媒であるが、回収溶剤を脱水処理して実質的に無水状態にした溶媒であっても良い。

【0014】ポリスチレンの数平均分子量および分子量分布が影響を与えるのは、上記溶媒に対する溶解度であ

4

臭素化反応時の溶液濃度の上限は、ほぼ10重量%であり、それ以上の濃度では、臭素化反応時に反応溶液がゲル状となり、実質的に均一な反応を行うことができない。本発明の製造方法では、臭素化反応時のポリスチレンの溶液濃度は11~30重量%、好ましくは12~28重量%、より好ましくは13~25重量%であり、この範囲の溶液濃度で上記ポリスチレンの臭素化反応を行っても、反応溶液の粘度が適当でゲル化が起こらず反応は均一に起こり、操作性および生産性が良好となる。ポリスチレンの溶液濃度が11重量%未満では臭素化ポリスチレンの生産性が低下し好ましくなく、30重量%を超えると反応溶液の粘度が極端に高くなるかあるいはゲル化が起こり反応が不均一となり好ましくない。

【0015】本発明の製造方法において使用される臭素化剤としては、臭素または塩化臭素が用いられる。これらは上記ハロゲン系有機溶媒に溶解した溶液として用いてもよい。これらの臭素化剤は、ポリスチレンの芳香環への置換反応に使用され、その使用量は原料のポリスチレンのスチレン骨格単位1モルに対して、2.0~4.5モル、好ましくは2.3~4.4モル、より好ましくは2.4~4.2モル、特に好ましくは2.5~4.0モルである。かかる範囲の臭素化剤を使用することにより、所望とする臭素含有率65~68重量%の臭素化ポリスチレンを得ることができる。かかる臭素化剤を過剰に用いると臭素化反応時にゲル化が起こり易くなり、また得られた生成物も著しく着色し好ましくない。

【0016】ポリスチレン溶液と臭素または塩化臭素を混合する方法としては、特に限定されず、ポリスチレン溶液中に、臭素または塩化臭素を徐々に滴下する方法が、反応が安定して進行し好ましく採用される。

【0017】本発明の製造方法において使用される触媒は通常のルイス酸触媒であり、塩化アルミニウム、臭化アルミニウムおよび三塩化鉄からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物およびかかる化合物100重量部に対して、金属アルミニウム0~100重量部からなる触媒が好ましく使用される。なかでも塩化アルミニウムが好ましい。ここで、所望により使用される金属アルミニウムは、反応系の臭素と反応し、実質的には、臭化アルミニウム、塩化臭化アルミニウムあるいは塩化臭化鉄アルミニウム複合体に変性している可能性があり、金属アルミニウムの添加により触媒活性が増加する傾向がある。触媒活性の増加を必要としない場合には、金属アルミニウムを添加することなく反応を進行させてもよい。従って、反応系の状況により、後から金属アルミニウムを添加して、臭素化反応の状況を制御することもできる。かかるルイス酸触媒は、その直径が32μm以下の粉末であることが好ましく、簡便には乾燥雰囲気下において440メッシュ（孔径32μm）のふるいによりふ

(4)

特開2000-248018

5

活反応が円滑に行われ、得られた臭素化ポリスチレンの色相が良好となり好ましい。

【0018】本発明の製造方法により得られた臭素化ポリスチレン溶液から、臭素化ポリスチレン固体は公知の方法、例えば温水もしくは沸騰水にかかる溶液を添加することにより得ることができ、この方法は溶媒の回収が同時に行えるので好ましく採用される。

【0019】本発明の製造方法で得られた臭素化ポリスチレンは、色相が良好で熱安定性に優れ、殊に高温での処理が必要となるポリアミド樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂の難燃剤として好適に使用され、色相の良好な難燃性樹脂組成物を付与することができる。

【0020】

【実施例】以下に実施例をあげて本発明を詳述するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の各相特性の測定は以下の方法で行った。

【0021】(1) 数平均分子量、分子量分布測定  
昭和電工(株)社製GPCカラムKF-805Lを備えたHPLC測定装置LC-10A(島津製作所製)を用いてサイズ排除クロマトグラフィーによって数平均分子量 $M_n$ 、重量平均分子量 $M_w$ を測定し、分子量分布は $M_w/M_n$ の式より算出した。測定は溶媒液としてTHFを用い、標準ポリスチレンを用い校正した。

【0022】(2) 臭素含有率

試料を密閉容器中で発煙硝酸と加熱し、分解させ、発生する臭化水素酸を硝酸銀にて滴定する方法(カリウス法)を用いて定量分析した。

【0023】(3) 色相(APHA)

得られた臭素化ポリスチレンを0.10g秤量後、50mlの塩化メチレンに溶解し、この溶液の色相をハーゼン色数標準液と比較して測定した。値が小さいほど色相が良いことを示す。

【0024】【実施例1】攪拌装置、還流装置、温度計、滴下漏斗を備えた5Lのガラスフラスコにジクロロメタン1.68L、数平均分子量が20,000、且つ分子量分布が2.5のポリスチレン(PS1)360g、孔径32 $\mu$ mのふるいを通過した塩化アルミニウム9.7gを加えた後(ポリスチレン溶液濃度は14.0重量%である)、内部温度5~15℃に保つように臭素1.46kg(スチレン骨格単位1モルに対して2.64モル)を1時間かけて滴下した。臭素化反応時にゲル化は起こらなかった。滴下終了後40分反応を熱成させ、反応生成物を水洗した後、ジクロロメタン層を温水に滴下し臭素化ポリスチレンの固体を得た。この得られた臭素化ポリスチレンについて分析を行い、その評価結果を表1に示した。臭素化反応時の溶液濃度は14.0重量%であり生産性に優れ、また得られた臭素化ポリス

6

【0025】【実施例2】ジクロロメタンを1.81L使用し、触媒として塩化アルミニウムの代わりに孔径32 $\mu$ mのふるいを通過した三塩化鉄11.8gを用いた以外は実施例1と同様の方法により臭素化ポリスチレンを得た。得られた臭素化ポリスチレンの評価結果を表1に示した。

【0026】【実施例3】触媒として塩化アルミニウムの代わりに孔径32 $\mu$ mのふるいを通過した臭化アルミニウム9.8gと孔径32 $\mu$ mのふるいを通過した金属アルミニウム0.98gとの混合物を用いた以外は実施例1と同様の方法により臭素化ポリスチレンを得た。得られた臭素化ポリスチレンの評価結果を表1に示した。

【0027】【実施例4】臭素化剤として臭素の代わりに臭素化塩素(BrCl)1.06kg(スチレン骨格単位1モルに対して2.64モル)を用いた以外は実施例1と同様の方法により臭素化ポリスチレンを得た。得られた臭素化ポリスチレンの評価結果を表1に示した。

【0028】【実施例5】溶媒としてジクロロメタンの代わりに1,2-ジクロロエタン1.77Lを用いた以外は実施例1と同様の方法により臭素化ポリスチレンを得た。得られた臭素化ポリスチレンの評価結果を表1に示した。

【0029】【実施例6】原料ポリスチレンとしてPS1の代わりに数平均分子量が11,000、且つ分子量分布が2.4のポリスチレン(PS2)を555g用い(ポリスチレン溶液濃度は20.0重量%である)、孔径32 $\mu$ mのふるいを通過した塩化アルミニウムを15.0g、臭素を2.25kg(スチレン骨格単位1モルに対して2.64モル)用いて実施例1と同様の方法により臭素化ポリスチレンを得た。得られた臭素化ポリスチレンの評価結果を表1に示した。

【0030】【実施例7】触媒としてふるい分けをしていない平均粒径40 $\mu$ m(平均粒径はふるい分けによる粒度分布から求めた)の塩化アルミニウムを用いた以外は実施例1と同様の方法により臭素化ポリスチレンを得た。実施例1で得られた臭素化ポリスチレンに比べ、本実施例で得られた臭素化ポリスチレンのAPHAは僅かに低下し、色相がやや劣るが、高い臭素含有率を有する臭素化ポリスチレンが得られた。これらの評価結果を表1に示した。

【0031】【比較例1】攪拌装置、還流装置、温度計、滴下漏斗を備えた5Lのガラスフラスコにジクロロメタン1.68L、数平均分子量が22,000、且つ分子量分布が3.2のポリスチレン(PS3)360g、孔径32 $\mu$ mのふるいを通過した塩化アルミニウム9.7gを加えた後(ポリスチレン溶液濃度は14.0重量%である)、内部温度5~15℃に保つように臭素1.46kg(スチレン骨格単位1モルに対して2.6

(5)

特開2000-248018

7

8

【0032】【比較例2】ジクロロメタンを1.81L使用し、触媒として塩化アルミニウムの代わりに孔径32 $\mu$ mのふるいを通した三塩化鉄11.8gを用いた以外は比較例1と同様に臭素化反応を行ったところゲル化が起こった。

【0033】【比較例3】触媒として塩化アルミニウムの代わりに孔径32 $\mu$ mのふるいを通した臭化アルミニウム9.8gと孔径32 $\mu$ mのふるいを通した金属アルミニウム0.98gとの混合物を用いた以外は比較例1と同様に臭素化反応を行ったところゲル化が起こった。

【0034】【比較例4】臭素化剤として臭素の代わりに臭素化塩素1.06kgを用いた以外は比較例1と同様に臭素化反応を行ったところゲル化が起こった。

【0035】【比較例5】溶媒としてジクロロメタンの代わりに1,2-ジクロロエタン1.77Lを用いた以外は比較例1と同様に臭素化反応を行ったところゲル化が起こった。

【0036】【比較例6】原料ポリスチレンとしてPSt1の代わりに数平均分子量が11,000、且つ分子置分布が2.4のポリスチレン(PSt2)を998g用い、孔径32 $\mu$ mのふるいを通した塩化アルミニウム26.9g、臭素4.04kg(スチレン骨格単位1モルに対して2.64モル)を用いて、ポリスチレン溶\*

\*液濃度31.0重量%のジクロロメタン溶液で実施例1と同様に臭素化反応を行ったところゲル化が起こった。

【0037】【比較例7】原料ポリスチレンとしてPSt1の代わりに数平均分子量が6,000、且つ分子置分布が2.2のポリスチレン(PSt4)を555g用い(ポリスチレン溶液濃度は20.0重量%である)、孔径32 $\mu$ mのふるいを通した塩化アルミニウムを14.9g、臭素を2.25kg(スチレン骨格単位1モルに対して2.64モル)用いて実施例1と同様の方法で臭素化反応を行ったところ、ゲル化は起こらず、臭素化ポリスチレンを得た。得られた臭素化ポリスチレンは高い臭素含有率を有するものであったが、APHAが30となり、色相が悪化した。これらの評価結果は表2に示した。

【0038】【比較例8】原料ポリスチレンとしてPSt1の代わりに数平均分子量が140,000、且つ分子置分布が3.5のポリスチレン(PSt5)を303g用い(ポリスチレン溶液濃度は12.0重量%である)、孔径32 $\mu$ mのふるいを通した塩化アルミニウムを8.2g、臭素を1.23kg(スチレン骨格単位1モルに対して2.64モル)用いて実施例1と同様に臭素化反応を行ったところゲル化が起こった。

【0039】

【表1】

原料ポリスチレン	No.	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
	数平均分子量	20,000	20,000	20,000	20,000	20,000	11,000	28,000
	分子置分布	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.4	2.5
臭素化反応条件	触媒	AlCl <sub>3</sub>	FeCl <sub>3</sub>	AlBr <sub>3</sub> +Al(10:1重量比)	AlCl <sub>3</sub>	AlCl <sub>3</sub>	AlCl <sub>3</sub>	AlCl <sub>3</sub>
	触媒ふるい分け	あり	あり	あり	あり	あり	あり	なし
	臭素化剤	Br <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	BrCl	Br <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>
	溶媒	ジクロロメタン	ジクロロメタン	ジクロロメタン	ジクロロメタン	1,2-ジクロロエタン	ジクロロメタン	ジクロロメタン
	臭素化反応時の溶液濃度(重量%)	14.0	13.0	14.0	14.0	14.0	20.0	14.0
	臭素化反応時の溶液のゲル化	ゲル化なし	ゲル化なし	ゲル化なし	ゲル化なし	ゲル化なし	ゲル化なし	ゲル化なし
得られた臭素化ポリスチレン	臭素含有率(重量%)	67.5	67.4	67.5	67.5	67.5	67.3	67.4
	APHA	10	15	15	15	15	15	20

【0040】

40 【表2】

(5)

特開2000-248018

9

10

原料ポリスチレン	No.	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
		PSt 3	PSt 3	PSt 3	PSt 3	PSt 3	PSt 2	PSt 4	PSt 5
		22,000	22,300	22,000	22,000	22,000	11,080	6,400	140,000
臭素化反応条件	分子量分布	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	2.4	2.2	3.5
	触媒	AlCl <sub>3</sub>	FeCl <sub>3</sub>	AlBr <sub>3</sub> / Al (10:1 重量比)	AlCl <sub>3</sub>	AlCl <sub>3</sub>	AlCl <sub>3</sub>	AlCl <sub>3</sub>	AlCl <sub>3</sub>
	触媒ふるい分け	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり
	臭素化剤	Br <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	BrCl	Br <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>
	溶媒	ジクロロメタン	ジクロロメタン	ジクロロメタン	ジクロロメタン	1,2-ジクロロエタン	ジクロロメタン	ジクロロメタン	ジクロロメタン
	臭素化反応時の溶液濃度 (%)	14.0	13.0	14.0	14.0	14.0	31.0	20.0	12.0
	臭素化反応時の溶液のゲル化	ゲル化	ゲル化	ゲル化	ゲル化	ゲル化	ゲル化	ゲル化なし	ゲル化
得られた臭素化ポリスチレン	臭素含有率 (重量%)	-	-	-	-	-	-	67.4	-
	APHA	-	-	-	-	-	-	30	-

【0041】

【発明の効果】本発明は、色相が良好で臭素含有率の高い臭素化ポリスチレンを生産性良く製造する方法であっ

て、得られた臭素化ポリスチレンは樹脂用の高性能な難燃剤として好適に使用され、その奏する工業的効果は格別である。

20

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINE(S) OR MARK(S) ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**